

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-213902

⑬ Int.Cl.⁶

G 02 B 1/10
C 08 J 7/04
C 09 D 3/82
G 02 B 1/04

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月26日

8106-2H
7446-4F
6516-4J
8106-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 合成樹脂製レンズ

⑯ 特願 昭59-71171

⑰ 出願 昭59(1984)4月10日

⑱ 発明者 久保田聰 谷訪市大和3丁目3番5号 株式会社谷訪精工舎内
 ⑲ 発明者 中島幹人 谷訪市大和3丁目3番5号 株式会社谷訪精工舎内
 ⑳ 発明者 最上隆夫 谷訪市大和3丁目3番5号 株式会社谷訪精工舎内
 ㉑ 出願人 株式会社谷訪精工舎 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 ㉒ 代理人 弁理士 最上務

明細書

(B) 一般式

1. 発明の名称 合成樹脂製レンズ

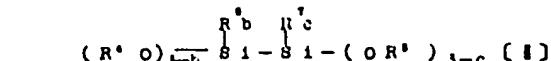
2. 特許請求の範囲

合成樹脂製レンズ表面に、下記 (A)、(B)、(C)、(D) および (E) を主原料としてなる被膜を施した事を特徴とする合成樹脂製レンズ。

(A) 一般式



(式中 R¹ は炭素数1～6の炭化水素基・ビニル基・メタクリロキシ基・アミノ基・メルカブト基またはエポキシ基を有する有機基、R² は炭素数1～4の炭化水素基・R³ は炭素数1～5の炭化水素基・アシル基・アルコキシアルキル基または水素原子、X は二価炭化水素基または酸素原子もしくはいわう原子を含有する二仙の有機基、a および c は 0 または 1 を表わす) で示される有機ケイ素化合物



(式中、R⁴ および R⁶ は同種もしくは異種の炭素数1～4の炭化水素基・アシル基・アルコキシアルキル基または水素原子、R⁵ および R⁶ は同種もしくは異種の炭素数1～6の炭化水素基・ビニル基・メタクリロキシ基・アミノ基・メルカブト基またはエポキシ基を有する有機基・X は二価炭化水素基または酸素原子もしくはいわう原子を含有する二仙の有機基、b および c は 0 または 1 を表わす) で示される有機ケイ素化合物

(C) 粒径 1～100ミリクロンのコロイダルシリカ

(D) 多官能性エポキシ化合物および多価アルコールから選ばれる 1 植以上

(E) 過塩素酸マグネシウム

SYNTHETIC RESIN LENS**Title:****Patent Number:** JP60213902**Publication date:** 85-10-26**Inventor(s):** KUBOTA SATOSHI, others, 02**Applicant(s):** SUWA SEIKOSHA KK**Application Number:** JP840071171 840410**Priority Number(s):****IPC Classification:** G02B1/10, C08F7/04, C09D3/82, G02B1/04**Requested Patent:** JP60213902**Equivalents:****Abstract**

PURPOSE: To improve the resistance to wear, hot water and chemicals, the dyeability, the weatherability, etc. by forming films consisting of specific compsn. on the surface of a synthetic resin lens.

CONSTITUTION: The film consisting essentially of A) 1 or >=2 kinds among the org. Si compds. expressed by the formula I (R<1> is hydrocarbon group of 1-6C, org. group having vinyl, methacryloxy, amino, mercapto or epoxy group, R<2> is hydrocarbon group of 1-4C, R<3> is hydrocarbon group of 1-5C, acyl or alkoxyalkyl group, H, etc. a is 0-1), B) the org. Si compd. expressed by the formula II (R<4> and R<5> are same or variant hydrocarbon groups of 1-4C, acyl or alkoxyalkyl group or H, R<6> and R<7> are org. group having same or variant hydrocarbon group of 1-6C, vinyl, methacryloxy, amino, mercapto or epoxy group, X is bivalent org. group contg. bivalent hydrocarbon group, O or S, b and c are 0-1), C) colloidal silica having 1-100mum drain size, D) >=1 kinds of a multifunctional epoxy compd. and polyhydric alcohol, E) MgClO₄ is formed on the surface of the synthetic resin lens. The component B among such film components is easily condensatable with the component A or C and has the long bond length and can be therefore a part of the dyeability components. The amt. of the component C to be added which is the other dyeability component is thus minimized. The condensation or polymn. of the components A, B and C is made perfect by the curing catalyst component D and the compsn. is used for a lens of automotive parts, etc.

5 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、合成樹脂によるレンズの表面に、優れた耐摩耗性、耐熱水性、耐溶剤性、被染色性、耐候性等を有する被膜を施した合成樹脂製レンズに関する。

〔従来技術〕

合成樹脂製レンズは、無機ガラスレンズに較べ、軽い、耐衝撃性に優れる。加工性が良いなど種々の長所を有している。しかし、その反面、傷がつき易いという大きな欠点があり、さらに有機溶剤に侵され易いという欠点もある。

これらの欠点を改良する方法として、種々の硬化性樹脂により、レンズを保護する方法が提案されているが、現状では、充分満足できるものは得られていない。

たとえば、メチルトリアルコキシランなどの3官能性シランの加水分解物と、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケートなどの4官能性シランの加水分解物を組み合わせた例が知られ

ているが、耐摩耗性、耐熱水性、ボンドライフなど全ての特性が良好なものはない。

また合成樹脂製レンズの大きさを長所として、谷ある染色性があげられる。それゆえ、裏面の被膜もまた染色できる事が要求され、被染色性付与のため、種々の試験がなされている。たとえば、充分な表面硬度、耐摩耗性は得られるが、ほとんど染色されないアルキルトリアルコキシランにエポキシ化合物などを添加する方法があげられる。

すなわち、特公昭57-2755にはエポキシ基並びにシラノールおよびまたはシロキサン基の含有または一方を含有する化合物から選ばれた1種または2種以上の化合物と1~100ミリミクロンのシリカ微粒子およびアルミニウムキレート化合物を含有するコーティング組成物が示されており、一応染色はされるものの、被物性が種々と変化するため、均一な染色性という面で達成の寿命が短いという欠点がある。また、ケイ素化合物と、エポキシ化合物の反応性が低いため、この例のようにエポキシ化合物が比較的多い場合には

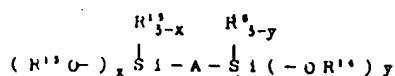
重合が不充分であり、熱水没滅によって硬度の低下が起こる。

これらの不都合を解消するため、特開昭56-161475には、

(1) $R''S_1(OR^{12})_x$

(式中、 R'' は置換または非置換の一価炭化水素基、 R^{12} はアルキル基である)で示されるオルガノトリアルコキシラン、

(ロ) 一般式



(式中、 R^{13} および R^{14} は同様もしくは異様のアルキル基、 R^{13} および R^{14} は同様もしくは異様の置換または非置換の一価炭化水素基、Aは二価炭化水素基または成る原子またはいおう原子を含有する二価の有機基である。 x および y は2または3である)

で示される有機ケイ素化合物、および

(ハ) シロイダルシリカ

からなるコーティング組成物が用いられて

いる。しかし、

(ロ) に示される有機ケイ素化合物は、重合した場合の結合間距離は長く、それ自体で、ある程度の被染色性を有するものの、合成樹脂製レンズに要求されるだけの被染色性を持つてゐるとは決して言えない。

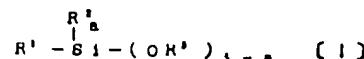
〔目的〕

本発明は、前記のような問題点を解決することを目的として成されたものである。すなわち本発明は、耐摩耗性、耐熱水性、耐溶剤性、安定した被染色性、耐候性に優れた合成樹脂製レンズを提供することを目的とする。

〔概要〕

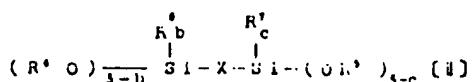
本発明は、合成樹脂製レンズ表面に、下記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を主原料としてなる被膜を施した事を特徴とする合成樹脂製レンズである。

(ア) 一般式



(式中、R¹ は炭素数1～6の炭化水素基・ビニル基・メタクリロキシ基・アミノ基・メルカブト基またはエポキシ基を有する有機基、R² は炭素数1～4の炭化水素基、R³ は炭素数1～5の炭化水素基・アシル基・アルコキシルアルキル基または水素原子、n は0または1を表わす)で示される有機ケイ素化合物の1種もしくは2種以上

(B) 一般式



(式中、R¹ およびR² は何れももしくは両者の炭素数1～4の炭化水素基・アシル基・アルコキシルアルキル基または水素原子、R³ およびR⁴ は何れももしくは両者の炭素数1～6の炭化水素基・ビニル基・メタクリロキシ基・アミノ基・メルカブト基またはエポキシ基を有する有機基、X は二価炭化水素基または酸素原子もしくはいおう原子を含むする二価の有機基、b およびc は

ドキシプロヒルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロヒルメチルジエトキシシラン、 α - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等があげられる。これらは単独でまたは2種以上併用しても良い。またこれらは、アルコール等の有機溶剤中、他の存在下で加水分解して使用する方が好ましく、単独で加水分解後に他の成分と混合しても、成分(B) および成分(C) と混合後に加水分解しても、いずれでも良い。

成分(B) の一般式[II]で示される化合物中、R¹ およびR² は何れももしくは両者の炭素数1～4の炭化水素基またはアシル基を示し、メチル基・エチル基・プロピル基・アセチル基などがある。これらは、成分(A) と同様に加水分解して使用する方が好ましく、有機溶剤中で成分(A) および成分(C) を混合して加水分解しても良い。また、R¹ およびR² は何れももしくは両者の炭素数1～6の炭化水素基・ビニル基・メタクリロキシ基・アミノ基・メルカブト基またはエポキシ基を

0または1を表わす)で示される有機ケイ素化合物

(C) 粒径1～100ミリミクロンのコロイダルシリカ

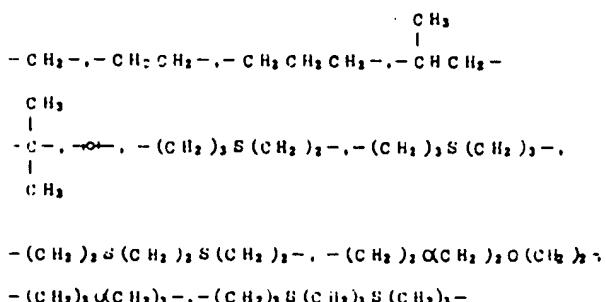
(D) 多官能性エポキシ化合物および多価アルコールから得られる1種以上

(E) 過塩素酸マグネシウム

以下、本説明を詳細に説明する。

本説明で用いられる成分(A) としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メナルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(アーメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、アーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、カーダ(アミノエチル)アーミノプロビルメチルジメトキシシラン、カーブ(アミノエチル)アーミノプロビルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロビルトリメトキシシラン、アーグリシ

ドキシプロヒルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロヒルメチルジエトキシシラン、 α - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等があげられる。これらは単独でまたは2種以上併用しても良い。またこれらは、アルコール等の有機溶剤中、他の存在下で加水分解して使用する方が好ましく、単独で加水分解後に他の成分と混合しても、成分(B) および成分(C) と混合後に加水分解しても、いずれでも良い。



などがあげられる。

成分(C) の粒径1～100ミリミクロンのコロイダルシリカとは、水またはアルコール系の分

散液に、高分子量の無機ケイ素化合物を分散したコロイド溶液であり、市販されているものである。成分(D)の多官能性エポキシ化合物としては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、オオベンチルグリコール、カテコール、レゾルシノール、アルカンジオールなどの二官能性アルコールのジグリシジルエーテル、または、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの三官能性アルコールのジまたはトリグリシジルエーテルなどがあげられる。また、多価アルコールとしては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、オオベンチルグリコール、カテコール、レゾルシノール、アルカンジオールなどの二官能性アルコール、または、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの三官能性アルコール、または、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

次に、硬化触媒について説明する。

一般に、シラノールあるいはエポキシ化合物などの場合、硬化触媒としては、以下のようなもの

$TiCl_4$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ などのルイス酸は、併用される被膜が極めて耐水性が悪いため、常温で水中放置により硬度が低下する。

以上の結果より、本発明者らは種々の硬化触媒について検討を重ねた結果、存在性触媒の一種である過塩素酸マグネシウムが、有機ケイ素化合物と多官能性エポキシ化合物あるいは多価アルコールとの結合あるいは重合を促進し、あらゆる特性についても優れている事を発見した。すなわち、半数の使用可能なホットライフは常温保存で1ヶ月以上であり、併用される被膜の耐水性、耐熱性、耐候性、被染色性、耐候性も優れたものである。

本発明において使用される各成分の配合量は、例えば、成分(C)(81.0%として計算した固形分)100重量部に対して、成分(A)が3.0~ $\times 10$ 重量部($\frac{R^3}{R^1} - S^1 - O^1$ として計算した固形分に換算)、成分(B)が5~100

$$\text{重量比} = \left(\frac{R^3}{R^1} - S^1 - O^1 \right) : \frac{c}{2}$$

が知られているが、以下にあげるような欠点を有する。すなわち、ローブテルアミン、トリエチルアミン、クアニシン、ビグアニドなどのアミン、グリシンなどのアミノ酸などは、併用される被膜の硬度が不充分であり、アルミニウムアセチルアセトナート、クロムアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナートなどの金属アセチルアセトナートも硬度が出にくく、あるいは、ある程度の硬度が出た場合にも、耐水性が悪いため、熱水後処によつて被膜の低トが起こり、また均一な被染色性(同色、同濃度に染まる)という面でホットライフも短い。また、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機酸金属塩、過塩素酸などは、常温のホットライフが短かく、過塩素酸アンモニウムは被染色性がばらつき、被膜のライフによつても被染色性が変化するため、実用的でない。さらに、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸などは、硬化に長時間を要し、 $SnCl_4$, $NiCl_2$, $PoCl_3$

として計算した固形分に換算)、成分(D)が2.0~17.0重量部および成分(E)は、成分(A), (B), (C), (D)の合計に対して、0.1~5.0%の範囲内で使用する事が望ましい。成分(A)が5.0重量部より少ないと、被膜の耐熱性が低下し、また硬度も不足する。2.0~3.0重量部より多い場合は、被染色性が低下する。また、成分(B)が5重量部より少ないと、被染色性の低下が起こり、1.0~2.0重量部より多い場合は硬度不足となる。成分(D)が2.0重量部より少ないと、被染色性不足であり、17.0重量部を超えると、充分な硬度が得られない。成分(E)は、0.01%以下では、硬化触媒としての効果が発揮されず、5.0%以上では溶解が困難になる。

また、本発明に使用される塗液には、アルコール類、ケトン類、セロソルブ類、カルボン酸類などの溶媒を単独または混合して加えることもでき、必要に応じて、少量の界面活性剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤を添加し、塗液の撥水性、被膜の性能を改良することも可能である。

なお、本発明はさまざまな合成樹脂に適用でき、密着性の悪いものは、プラズマ処理、プライマー処理、アルカリ等の薬品処理によつて高度の密着性が得られる。適用する合成樹脂基材としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ジエチレンクリコールビス(アリルカーボネート)樹脂、ポリウレタン樹脂などがあげられる。

敷布方法は通常行なわれる方法が適用でき、ディンピング法、スピナーア法、フローコート、ロールコート、スプレーコート、はけ塗り法などを行なうことができる。

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の部はすべて系体部を表わすものとする。

実施例

下記の第1表に示すような量の成分(A)および成分(B)にイソプロパノール200部を加え、さらに第1表に示す量のコロイダルシリカ(④)：

合をガラスをA、アクリル樹脂をBとして10段階で評価した。

耐熱性：レンズを沸騰している純水に1時間浸漬した後、前記と同じ耐熱性の試験を行なつた。

耐薬品性：0.1% NaOH水溶液およびエタノール中に25℃で24時間放置後の外観で評価した。

被染色性：90℃950mlの純水に、DPI社製グレー染色剤1本を溶かして染色液を調製した。この液に、被膜を施した前記レンズを10分間浸せしめし、最大吸収波長における透過率を測定した。

抗剥離性：被膜の施されたレンズ表面に、ナイフで横にそれぞれ1mm間隔で11本の平行線状の傷をつけ、11×11個のマス目をつくり、セロソアンプを用いて各マス目に、はがれずに被膜の残つたマス目の数で評価した。

射線性：オセノンランプフードメーターで照射後500時間照射した後の表面の外観および前記同様の耐性性で評価した。

スノーテックスC、50多孔形分、日産化学工業または④：メタノールシリカゾル、50多孔形分、日産化学工業製)を加え均一溶液とした。この溶液に0.05規定塩酸をケイ酸エスナルの加水分解に必要なほどの1.2倍量加え、5℃以下で加水分解を行なつた。さらにこの酸化錠1粒に示す量の成分(D)と、過塩素酸マグネシウム50gおよびシリコーン界面活性剤H1部を加え、5℃で24時間熟成して被膜を調製した。

このようにして調製した被膜を、表面を微細プラズマで処理したポリカーボネート樹脂レンズ、または、表面を水酸化ナトリウム水溶液で処理したジエチレンクリコールビス(アリルカーボネート)樹脂レンズの表面に、ディンピング法により敷布し、80℃で30分間、150℃で2時間加熱し硬化被膜を得た。

得られた被膜の評価は次の方法で行ない、その結果を第2表に示した。

耐摩耗性：#0000スチールワイヤーに1kg/cmの荷重をかけ、10往復こすつた時の磨き粉の量

被膜評価	被膜評価										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
耐熱性 (A) (度)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
耐薬品性 (B) (度)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
被染色性 (C) (度)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
抗剥離性 (D) (度)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
射線性 (E) (度)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
表面評価	良	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
比較	被膜-1	P-1	P-2	DAC	P-3	P-4	P-5	P-6	DAC	P-7	P-8
	被膜-1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	比較-1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

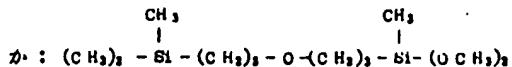
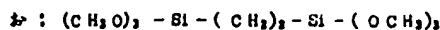
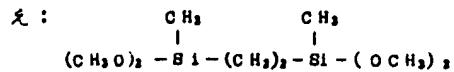
PC：ポリカーボネート

DAC : ジエチレングリコールビス(アリルカルボネート)

あ：メチルトリメトキシシラン

レ: ラークリシドキシプロビルトリメトキシシ
ラン

ウ：ルーメルカブトプロビルトリメトキシシラ
ン



き：トリメチロールプロパントリグリシルエーテル

く：ヘキサンジオールジグリシジルエーテル

け： ジエチレングリコール

* : アルミニウムアセチルアセトネート 5.0 g 使用

〔效果〕

従来、合成樹脂製レンズに施される硬化被膜としては、有機ケイ素化合物が多く研究され、それらはある程度の硬度と耐摩耗性は得られるものの、合成樹脂製レンズに要求される被染色性には乏しく、被染色性向上のために、多量の有機物（エボキシン化合物・多価アルコール等）の添加を余儀なくされていた。このため、従来の合成樹脂製レンズにおいては、必ず行く、硬度・耐摩耗性・耐熱水性等を行するものは得られなかつた。

これに対し、本発明に使用される一般式〔1〕で示される化合物は、有機ケイ素化合物であるため、他のケイ素化合物成分（A）やるいは成分（C）と併用し易いのに加え、その組合間距離が長いため、被染色性成分の一端と成り得る。従つて、本発明においては、他の被染色性成分としての多官能性エポキシ化合物あるいは多価アルコールの組合量を最少限に押さえうる事ができ、さらに、活性触媒として過塩素酸マグネシウムを使用することより、シラノールおよびエポキシあるいはア

ルコールの縮合あるいは重合も完全となり、従来得られなかつた、耐酸性、耐熱性、耐溶剤性、安定した被染色性、耐候性等すべてに優れた合成樹脂レンズの提供が可能になつた。

また、本発明は、レンズのみにとどまらず、他の合成樹脂成形品、たとえば自動車用部品、時計用カバーガラス等にも使用でき、広い応用範囲を有するものである。

以 上

出納人 株式会社 森 初 精 工 舟
代理人 井理士 勉 上 稔

THIS PAGE BLANK (USPTO)